

*Posvećeno dr. sc. Franji Ranogajcu za njegov 70. rođendan
Dedicated to Franjo Ranogajec, Ph.D., on the occasion of his 70th birthday*

Želimir Jelčić, Nives Brajković*, Ivica Perčulija† i Robert Mlinarić**

PLIVA Croatia Ltd., TAPI Research and Development, Zagreb

*ELKA Tvornica kabela, Žitnjak, Zagreb; sada umirovljenica

** Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Utjecaj pritisknog naprezanja na dielektrična svojstva omekšanog poli(vinil-klorida)

ISSN 0351-187

UDK 678.743.2

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Received / Primljeno: 3. 9. 2009.

Accepted / Prihvaćeno: 9. 12. 2009.

The increase in the contents of the DOP plasticizer shifts the relaxation spectrum to lower temperatures, and the increase of compressive stress, towards higher temperatures, and reduces also the intensity of glass transition. Since increasing pressure densifies the material, analogous to lowering the temperature, a non-linear dependence of relaxation transitions on pressure is also expected and observed as shift to higher temperatures.

Sažetak

Fazno ponašanje u mješavinama poli(vinil-klorida) (PVC) s omekšavalom (dioktil-ftalat, DOP) određivano je mjerenjima dielektrične permitivnosti pri pritisknom naprezanju. Određivana je ovisnost mjerenih dielektričnih parametara o sastavu mješavina, temperaturi i naprezanju. Sadržaj DOP-a znatno utječe na sva svojstva mješavina. Povišenje sadržaja omekšavala DOP-a pomiče relaksacijski spektar prema nižim temperaturama, a povećanje pritisknog naprezanja prema višim temperaturama, te uz to snižuje i intenzitet staklastog prijelaza. Budući da povišeni tlak zgušnjava materijal, analogno sniženju temperature, također se očekuje nelinearna ovisnost relaksacijskih prijelaza na tlak i promatra se kao pomak prema višim temperaturama.

KLJUČNE RIJEČI:

dielektrična svojstva
omekšavalo
poli(vinil-klorid) (PVC)
pritiskno naprezanje

KEY WORDS:

dielectric properties
plasticizer
poly(vinyl chloride) (PVC)
compressive stress

Compressive Stress Effect on Dielectric Properties of Plasticized Poly(Vinyl Chloride)

Abstract

Phase behaviour of poly(vinyl chloride) (PVC) mixtures with plasticizer (dioctyl-phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, DOP) is determined by measuring dielectric permittivity under compressive stress. The dependence of the measured dielectric parameters on the composition of mixtures, temperature and stress has been determined. The DOP contents affect significantly all the properties of the mixtures.

Uvod / Introduction

Poli(vinil-klorid) je polimerni materijal relativno visoke električne provodnosti i visoke dielektrične permitivnosti. Električna su svojstva PVC-a određena visokom koncentracijom dipolnih skupina duž polimernog lanca. PVC je homopolimer prilično krhak i nestabilan pri povišenim temperaturama potrebnima za preradbu (obično višima od 150 °C). PVC postaje vrlo koristan plastični materijal kad se miješa s omekšavlima i stabilizatorima. Prethodni su radovi o relaksacijskim svojstvima poli(vinil-klorida) potvrdili najizraženiji prijelaz: staklasti prijelaz PVC-a pri oko 350 K (70 – 80 °C). Također je opažen i vrlo širok dielektrični spektar (β -prijelaz) između 220 i 310 K. PVC posjeduje nisku kristalnost (do 15 %), što mu poboljšava čvrstoću i žilavost. Omekšavala, npr. dioktil-ftalat (DOP), okružujući segmente amorfnih lanaca, daju PVC-u mekoću i savitljivost. Većina je eksperimentalnih vrijednosti dielektričnih svojstava polimernih materijala određivana pri atmosferskom tlaku. Razumijevanje utjecaja pritisknog naprezanja na električna i dielektrična svojstva polimernih materijala može bitno unaprijediti razumijevanje relaksacijskih svojstava i ponašanja polimera.^{1,2,3} U ovom su radu određivana dielektrična svojstva pri pritisknom naprezanju omekšanih PVC mješavina uobičajenih u kabelskoj industriji.^{4,5}

Eksperimentalni dio / Experimental part

PVC mješavine priređene su od PVC-a s tri K-vrijednosti: 65, 68 i 72. Mješavine su sadržavale 35, 50 i 65 phr dioktil-ftalata, DOP-a. Ispitni su pripravci označeni, kao npr. PVC K72/35, što označava PVC mješavinu s K-vrijednosti 72 i 35 phr DOP-a. Uzorci mješavina pripremljeni su u laboratoriju OHIS-a, Skoplje, Makedonija, a fizička karakterizacija i određivanje tvrdoće, gustoće, prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja (u skladu s odgovarajućim normama) u laboratoriju Tvornice kabela ELKA.⁶ Dielektrična su svojstva mjerena uređajem *Unirelax Audrey wide frequency range dielectrometer* (Tetrahedron, San Diego, SAD) na pločastim ispitnicima uz podtlačno naparene aluminijske elektrode, u temperaturnom području od 20 do 110 °C (293 – 383 K). Dijelovi kicalice kojom se opterećuju ispiti prije početka svakog mjerenja zagrijavaju se na temperaturu pri kojoj se određuju dielektrična svojstva. Pločasti se ispitak PVC mješavine postavlja u izoliran zatvoreni pločasti kondenza-

tor s čeličnim elektrodama, koji se postavlja između gornjeg i donjeg dijela kidalice. U mjerenoj se temperaturnom području mijenjaju vrijednosti pritisknog naprezanja na ispitcima od 68,4 do 1367,3 Pa. Za svaku vrijednost pritisknog naprezanja, odnosno temperature, izmjerene su vrijednosti kapaciteta, C , kuta gubitka, $\tan \delta$, dielektričnoga gubitka, $\log \epsilon''$. Promjena debljine ispitka (stlačivanje) PVC mješavine jedino je moguća pri porastu pritisknog naprezanja u zatvorenome pločastom kondenzatoru. Mjerenja promjene debljine ili stlačivanja provedena su mjernim uređajem, tzv. mikrometarskim vijkom. Debljina ispitnog tijela korigirana je za udio deformacije cijelog sustava. Uređaj se sastoji od kidalice, termostata, mikrometra i dielektričnog spektrometra (područje frekvencije 100 – 100 kHz).

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Dielektrična permitivnost pri pritisknom naprezanju Dielectric permittivity at compressive stress

Početno određivanje dielektrične permitivnosti na neopterećenom ispitku dano je kao:

$$\epsilon'(\omega, 0) = \frac{C_{x,0}}{C_0} = C_{x,0} \frac{4\pi l_0}{1,11A} \quad (1)$$

gdje je $C_{x,0}$ izmjereni kapacitet pri nultome mehaničkom naprezanju, l_0 debljina ispitka i A površina elektroda, ω frekvencija električnog polja. Pri nametnutome mehaničkom pritisknom naprezanju, p , prividna permitivnost je:

$$\epsilon'(\omega, p) = \frac{C_{x,p}}{C_0} = C_{x,p} \frac{4\pi l_p}{1,11A} \quad (2)$$

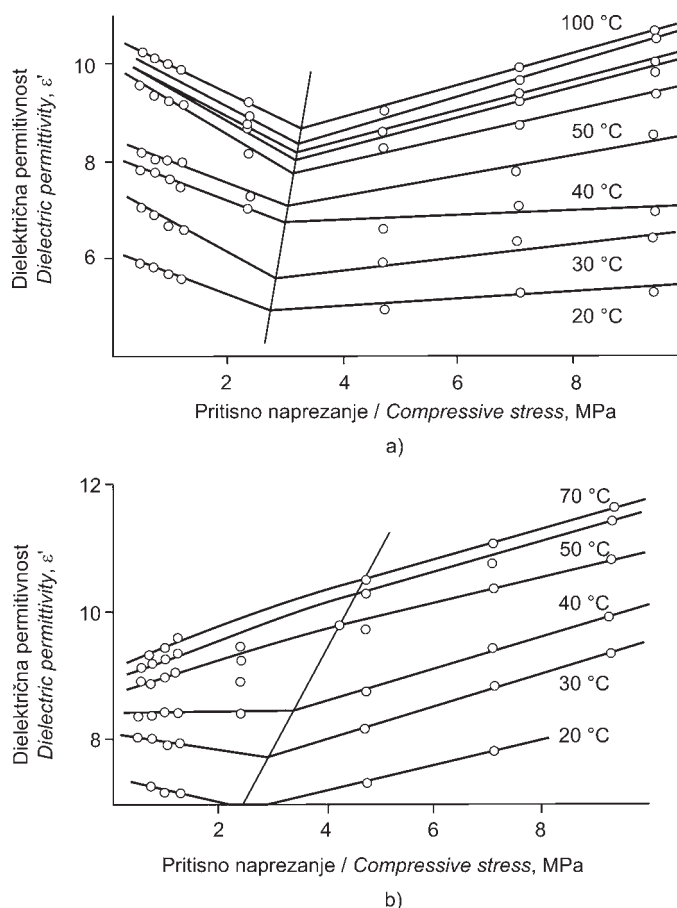
No ako se uzme u obzir da dolazi do deformacije i geometrijske promjene u debljini ispitka, tada je stvarna dielektrična permitivnost:

$$\epsilon'(\omega, p) = \frac{C_{x,p}}{C_0} = C_{x,p} \frac{4\pi l_0}{1,11A} = \epsilon'_a(\omega, p) - C_{x,p} \frac{4\pi l_h}{1,11A} = \frac{\epsilon'_a(\omega, 0)}{1 - \frac{l_h}{l_0}} \quad (3)$$

gdje je l_h promjena debljine ispitka. Ako pri pritisknom naprezanju dolazi samo do geometrijske promjene veličine ispitka, konkretno njegove debljine, tada dielektrične permitivnosti $\epsilon'(\omega, 0)$ i $\epsilon'(\omega, p)$ moraju biti jednake. Prividna je dielektrična permitivnost, $\epsilon'(\omega, p)$ određena pritisknom deformacijom, $[(l_0 - l_h)/l_0]$.

Slika 1 prikazuje ovisnost električne permitivnosti, ϵ' , o pritisknom naprezanju za mješavinu PVC K68/35. Uočljivo je slaba osjetljivost ϵ' prema pritisknom naprezanju, a opaža se veća osjetljivost prema promjeni temperature. Slika 2 prikazuje u Cole-Coleovu prikazu ovisnosti ϵ'' o ϵ' pri promjenjivim temperaturama i pritisknom naprezanju. Vrijednosti se dielektričnoga gubitka ϵ'' ne mijenjaju znatno, iz čega proizlazi da ovo područje pritisknog naprezanja ne mijenja gibljivost slobodnih nosilaca naboja. Slika 3 prikazuje ovisnost omjera $[\epsilon'(p)/\epsilon'(0)]$ prema reduciranoj deformaciji pri pritisknom naprezanju (izotermna mjerenja) za mješavinu PVC K68/35. Opaža se veća osjetljivost dielektrične permitivnosti, ϵ' , na pritiskno naprezanje u odnosu na deformaciju uzorka. Iz toga proizlazi da deformacija uzorka (promjena geometrijskih karakteristika pločastoga kondenzatora) nije prvenstveni uzrok povećanja permitivnosti, osobito pri višim temperaturama.

Dielektrična je permitivnost, ϵ' , za mješavinu PVC K68/50 manje osjetljiva na pritiskno naprezanje, a veću osjetljivost pokazuje prema temperaturi. Veći sadržaj DOP-a uvjetuje i snižavanje vrijednosti dielektrične permitivnosti. Dielektrična permitivnost pokazuje veću osjetljivost na deformaciju ispitka. Dielektrična permitivnost, ϵ , za mješavinu PVC K68/65 pokazuje veću osjetljivost na promjene temperature, a donekle malo manju na pritiskno naprezanje (slika 1b). Vrijednost ϵ'' više nije tako postojana u određenom području pritisknog naprezanja, što upućuje na povećanu gibljivost slobodnih nosilaca naboja.



SLIKA 1 - Ovisnost dielektrične permitivnosti, ϵ' , o pritisknom naprezanju, od 68,4 do 1367,3 Pa, pri temperaturama od 20 do 100 °C (u koracima od 10 °C), za mješavinu (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65

FIGURE 1 - Dependence of dielectric permittivity, ϵ' , on compressive stress, from 68.4 up to 1367.3 Pa, in the temperature range from 20 up to 100 °C (in increments of 10 °C), for (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65 mixtures

Aktivacijska analiza utjecaja pritisknog naprezanja na dielektričnu permitivnost / Activation analysis of compressional stress effect on dielectric permittivity

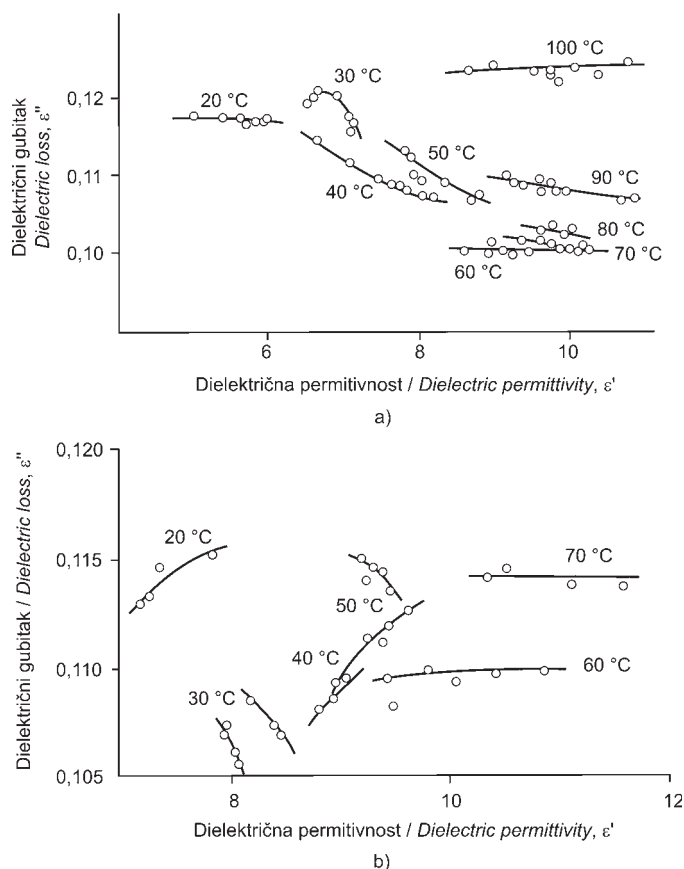
Ovisnost ϵ' o pritisknom naprezanju pokazuje dva linearna odsječka,⁷ čiji se nagibi razlikuju u području ispod i iznad pritisknog naprezanja koje odgovara staklastom prijelazu, p_g . Sjecište dvaju linearnih odsječaka može se definirati kao pritiskno naprezanje staklastog prijelaza, p_g' ; vrlo slično staklištu, T_g . Rotacija dipolnih skupina na PVC-u ograničena je dvjema vrstama zapreka (ili barijera), što rezultira dvjema različitim ovisnostima o pritisknom naprezanju (ispod i iznad staklastog prijelaza). Temperaturne ovisnosti ϵ' pri stalnom tlaku i stalnom obujmu nisu bitno različite jer je:

$$\left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \right]_p + \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \times \left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial p} \right]_T \quad (4)$$

$$\left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial p} \right]_T = \left\{ \left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \right]_V \right\} \times \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V^{-1} \quad (5)$$

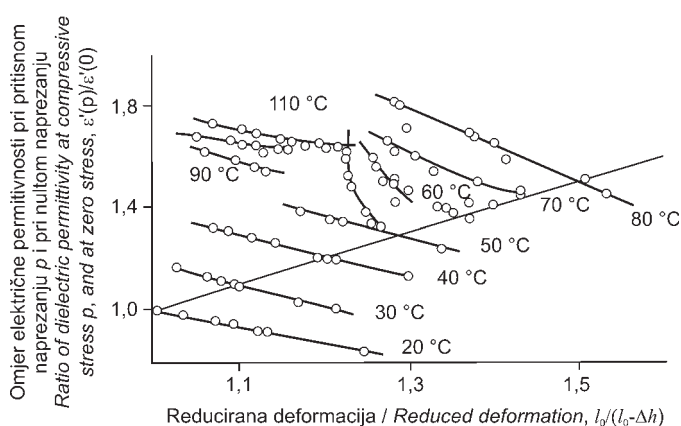
pri čemu je:

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right]_p = \frac{\alpha_g}{\beta_g} \approx 1 \text{ MPa} / \text{K} \quad (6)$$



SLIKA 2 - Cole-Coleov prikaz (dielektrični gubitak, ϵ'' , prema dielektričnoj permitivnosti, ϵ') pri pritiskom naprezanju, od 68,4 do 1367,3 Pa, za mješavine (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65. Temperature izotermnih mjerenja naznačene su u $^{\circ}\text{C}$

FIGURE 2 - Cole-Cole chart (dielectric loss, ϵ'' , vs. dielectric permittivity, ϵ') under compressive stress, from 68.4 up to 1367.3 Pa, for (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65 mixtures. Temperatures of isothermal measurements are indicated in $^{\circ}\text{C}$



SLIKA 3 - Ovisnost omjera dielektrične permitivnosti pri pritiskom naprezanju, p , i pri nultom naprezanju $[\epsilon'(p)/\epsilon'(0)]$ prema reduciranoj deformaciji pri pritiskom naprezanju, od 68,4 do 1367,3 Pa, za mješavinu PVC K68/35. Temperature izotermnih mjerenja naznačene su u $^{\circ}\text{C}$.

FIGURE 3 - Dependence of the ratio of dielectric permittivity at compressive stress, p , and at zero stress $[\epsilon'(p)/\epsilon'(0)]$ to reduced deformation at compressive stress, from 68.4 to 1367.3 Pa, for PVC K68/35 mixture; temperatures of isothermal measurements are indicated in $^{\circ}\text{C}$

Promjena dielektrične permitivnosti s naprezanjem, $[\partial/\partial p]_T \approx -0,001 \text{ MPa}^{-1}$, može se prikazati kao pad od 10 % dielektrične permitivnosti, ϵ' , s porastom naprezanja od 100 MPa. Budući da je dielektrična relaksacija prije svega određena molekulnim relaksacijskim procesima, aktivacijski parametri dielektrične relaksacije i molekulnih gibanja su jednaki. Razlika aktivacijskih energija pri stalnom obujmu i stalnom tlaku određena je kao:

$$E_{av}(T, p) - E_{ap}(T, V) = -2,303 \cdot RT^2 \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \cdot \left[\frac{\partial \log f_{\max}}{\partial p} \right]_T = -T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \cdot V_a \quad (7)$$

gdje je $E_{ap} = (E_{a0} - pV_a)$ aktivacijska energija relaksacijskog vremena, τ_r , pri pritiskom naprezanju, p , V_a aktivacijski obujam i R plinska stalnica. Prema tome je omjer aktivacijskih energija približno 0,9, što označuje da su aktivacijske energije vrlo slične. Mjerenjima pri stalnoj temperaturi moguće je odrediti aktivacijski obujam pritiskom naprezanja za dielektrično relaksacijsko vrijeme⁸ iz nagiba $\log[f_{\max}]$ prema p . Aktivacijski obujam za PVC određen je kao $V_a(T, p) \approx 1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{mol)}$. Frekvencijsko je područje dielektričnog spektrometra (100 – 100 kHz) na žalost preusko za takvu analizu. Aktivacijski parametri određivani su mjerenjima električne provodnosti za epoksidne smole⁹ i utvrđeno je da ispod T_g aktivacijski obujam iznosi približno $2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ (što odgovara sferičnoj šupljini promjera 0,34 nm). Ta je dimenzija manja od strukturne jedinice, ali je vrlo bliska molarnom obujmu metalnog iona izračunato prema Paulingovu ionskom polumjeru. Aktivacijski obujam ispod T_g odgovara molarnom obujmu gublje ionske vrste ili je molekulno gibanje ispod T_g izrazito lokalnog karaktera koje uključuje samo mali dio polimernog lanca. To je potvrđeno za tlakove koji premašuju p_g , dok je ispod p_g aktivacijski obujam ($V_a = 1,2 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$, šupljina dijametra 0,62 nm) sumjerljiv veličini strukturne jedinice i upućuje na mogućnost segmentnih gibanja. Taj je rezultat suglasan s konceptom staklastog prijelaza u polimerima. Uobičajeno se smatra da fizičko značenje aktivacijskog obujma odgovara gublivoj strukturnoj jedinici polimernog lanca. Staklasti je prijelaz povezan s molekulnim gibanjima i brzina je toga gibanja inverzno proporcionalna relaksacijskom vremenu. Aktivacijski obujam raste s porastom temperature,^{10,11} no pri porastu pritiskog naprezanja aktivacijski obujam opada. Ovisnost aktivacijskog obujma o pritiskom opterećenju indicira da pritiskom naprezanje smanjuje gubljivost polimernog lanca.¹² No porast je pritiskog naprezanja prije svega popraćen smanjenjem konformacijske entropije. Time su molekularna gibanja, koja odgovaraju staklastim relaksacijskim procesima, inhibirana padom broja konformacijskih stupnjeva slobode. Prekid u linearnoj ovisnosti pritiskog naprezanja pri staklastom prijelazu, p_g , o temperaturi za PVC K68 s različitim sadržajem omekšavala DOP-a pri približno 60 $^{\circ}\text{C}$ upućuje na promjenu mehanizma dielektrične relaksacije za pritiska naprezanja veća od p_g (slika 4).

Pomak p_g s porastom temperature blago je toplinski potaknut, s prividnom aktivacijskom energijom, $E_a(p_g)$, (tablica 1) prema jednadžbi:

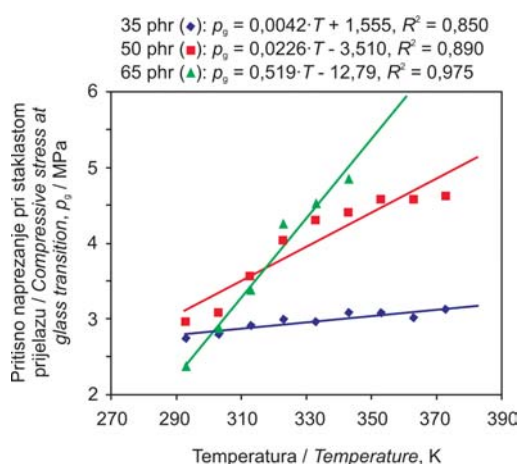
$$p_g = p_{g0} \cdot \exp(-E_a(p_g)/RT) \quad (8)$$

Ovisnost $[dp_g/dT]$ o sadržaju omekšavala DOP-a za PVC K68 je linearna (slika 5). Prividna energija aktivacije vrlo je mala i raste s porastom sadržaja DOP-a u sustavu PVC-a. Veličina prividne energije aktivacije reda je veličine energije intermolekulne vodikove veze, a raste s porastom sadržaja DOP-a budući da ftalna skupina može sudjelovati u vodikovoj vezi. Pomak $[dT/dp_g]$ može se pouzdano odrediti jer je koeficijent korelacije od 0,92 do 0,99 (pri stupnjevima slobode $d_f = 7$). Pri većim sadržajima (50 i 65 phr DOP-a) postoje dva linearna odsječka, koja imaju sjecište u području oko 50 – 60 $^{\circ}\text{C}$, što odgovara staklastom prijelazu omekšanog PVC-a (slika 4). Odsječak pri višim temperaturama ima nagib sličan nagibu mješavina s nižim sadržajem DOP-a (PVC K68/35), pri čemu je $[dT/dp_g]$ omjer reda 10^{-4} K/Pa . Omjer $[dT/dp_g]$ teži vrijednosti od 10^{-5} K/Pa , pri nižim temperaturama.

TABLICA 1 - Ovisnost temperaturnog pomaka i prividne energije aktivacije pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, p_g , o sadržaju omekšavala za mješavine PVC K68

TABLE 1 – Dependence of thermally induced shift and apparent activation energy of compressive stress at glass transition, p_g , on the plasticizer content for PVC K68 mixtures

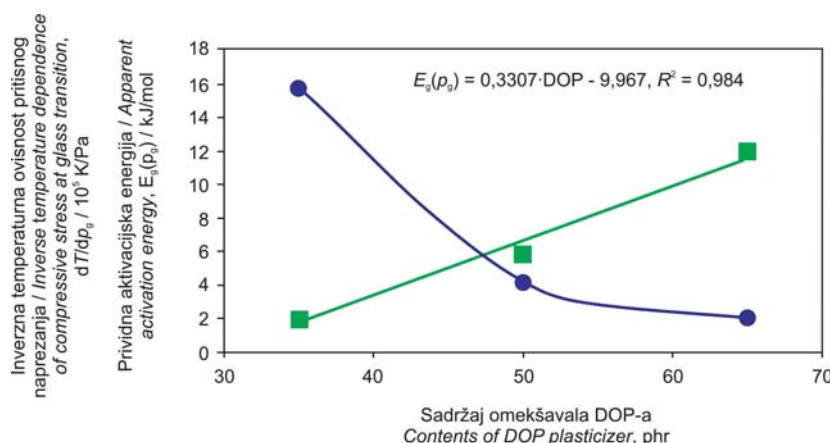
Sadržaj omekšavala DOP Contents of DOP plasticizer, phr	(Inverzna) temperaturna ovisnost pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu / (Inverse) temperature dependence of compressive stress at glass transition, $[dT/dp_g]/(K/Pa)$	Prividna aktivacijska energija pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu / Apparent activation energy of compressive stress at glass transition, $[E_a(p_g)]/(kJ/mol)$
35	$15,7 \cdot 10^{-5}$	1,97
50	$4,11 \cdot 10^{-5}$	5,84
65	$2,01 \cdot 10^{-5}$	11,9



SLIKA 4 - Linearna ovisnost pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, p_g , o temperaturi za PVC K68 s različitim sadržajem omekšavala DOP-a

FIGURE 4 - Linear dependence of compressive stress at glass transition, p_g , on temperature for PVC K68 mixtures with different contents of DOP plasticizer

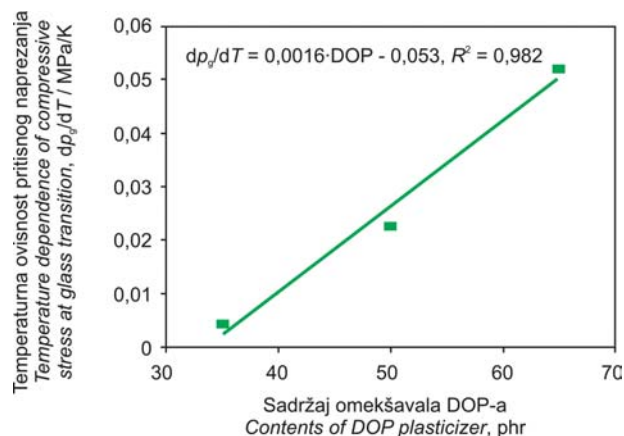
Omjer $[dT/dp_g]$ nelinearno ovisi o sadržaju omekšavala, dok prividna aktivacijska energija $[E_a(p_g)]$ linearno ovisi o sadržaju omekšavala



SLIKA 6 - Ovisnost inverzne temperaturne ovisnosti pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, $[dT/dp_g]/(10^5 K/Pa)$ (●), i prividne aktivacijske energije, $[E_a(p_g)]$ (kJ/mol) (■), o sadržaju omekšavala za sustav PVC K68/DOP

FIGURE 6 – Dependence of inverse temperature dependence of compressive stress at glass transition $[dT/dp_g]/(10^5 K/Pa)$ (●) and apparent activation energy $[E_a(p_g)]$ (kJ/mol) (■) on contents of plasticizer for PVC K68 mixtures

za sustav PVC K68/DOP (slika 6). Omjer $[dT/dp_g]$ povezan je s α -prijelazom PVC-a budući da je promjena veća s porastom u gublivo-sti (s porastom staklastoga ili tzv. α -prijelaza PVC-a) (tablica 1, slika 6). Ako se dva linearna odsječka u prikazu $\ln [p_g]$ o inverznoj temperaturi ($1/T$) razdvoje te odredi prividna energija aktivacije za temperature ispod i iznad sjecišta (koje odgovara staklištu), očito je da prividna aktivacijska energija raste s porastom sadržaja dioktil-ftalata (tablica 2, slika 7; korelacijski koeficijent $R = 0,98$).



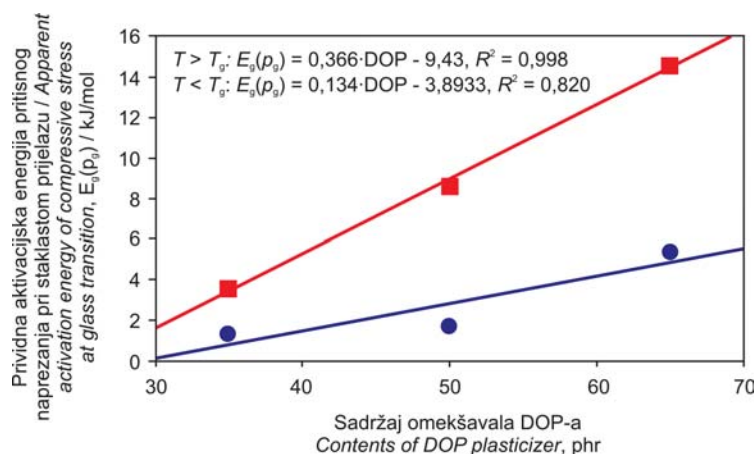
SLIKA 5 - Ovisnost temperaturne ovisnosti pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, $[dp_g/dT]$ (MPa/K) (■), o sadržaju omekšavala DOP-a za PVC K68

FIGURE 5 – Dependence of temperature dependence of compressive stress at glass transition $[dp_g/dT]$ (MPa/K) (■) on DOP plasticizer contents for PVC K68 mixtures

TABLICA 2 - Ovisnost prividne energije aktivacije pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, p_g , o temperaturnom području za mješavine PVC K68

TABLE 2 – Dependence of apparent activation energy of compressive stress at glass transition, p_g , on temperature range for PVC K68 mixtures

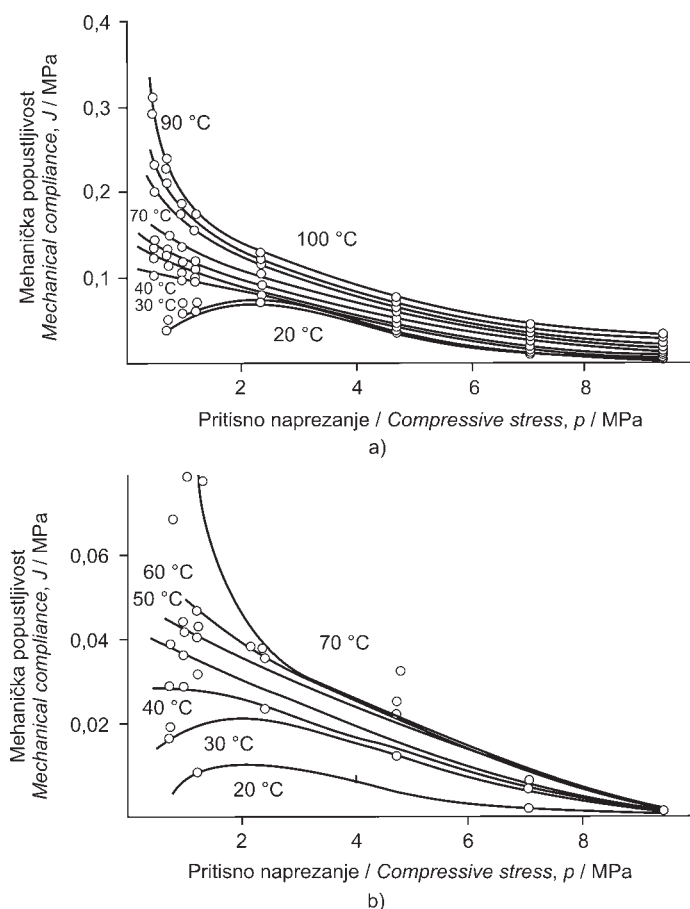
Sadržaj omekšavala DOP Contents of DOP plasticizer, phr	Prividna aktivacijska energija pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu / Apparent activation energy of compressive stress at glass transition $[E_a(p_g)]/(kJ/mol)$	
	$T > T_g$	$T < T_g$
35	1,34	3,54
50	1,72	8,55
65	5,36	14,5



SLIKA 7 - Ovisnost prividne aktivacijske energije, $[E_g(p_g)]$ (kJ/mol), pritisknog naprezanja pri staklastom prijelazu, p_g , iznad (■) i ispod (●) staklišta (T_g), o sadržaju omekšavala za mješavine PVC K68/DOP
 FIGURE 7 – Dependence of apparent activation energy $[E_g(p_g)]$ (kJ/mol) of compressive stress at glass transition, p_g , above (■) and below (●) the glass transition temperature (T_g) on contents of plasticizer for PVC K68/ DOP mixtures

Kvalitativno se opažena ovisnost o pritisknom naprezanju može opisati kao ovisnost molekularne gibljivosti o udjelu slobodnog obujma. Pri porastu pritisknog naprezanja smanjenje ukupnog obujma je suma smanjenja (kolapsa) slobodnog obujma i zauzetog obujma polimernih molekula. Za razliku od promjene obujma s temperaturom, promjene obujma s pritisknim naprezanjem su nelinearne.^{13,14} Stlačivanje slobodnoga i zauzetog obujma s porastom pritisknog naprezanja sve je teže.

Slika 8 prikazuje promjenu mehaničke popustljivosti s porastom naprezanja. Pri nižim se temperaturama opaža maksimum, koji se pripisuje činjenici da se u tijeku pritiskne deformacije odvijaju dva neovisna procesa: destrukcije i deformacije. Pri većim naprezanjima ireverzibilna deformacija (zbog destrukcije) raste. Porast temperature poništava taj efekt, te iznad T_g PVC-a (oko 80 °C) popustljivost paraboloidno ovisi o mehaničkom naprezanju:



SLIKA 8 - Ovisnost mehaničke popustljivosti, J , o pritisknom naprezanju za mješavine (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65. Temperature izotermnog mjerenja naznačene su u °C, od 20 do 100 °C, u koracima od 10 °C

FIGURE 8 – Dependence of mechanical compliance, J , on compressive stress for (a) PVC K68/35, (b) PVC K68/65 mixtures. Temperatures of isothermal measurements are indicated in °C, from 20 up to 100°C, in increments of 10°C

$$J(t) = \frac{g_{12}(t)}{s_{12}} \quad (9)$$

gdje je $J(t)$ popustljivost, t vrijeme, $g_{12}(t)$ deformacija i s_{12} naprezanje. Slične oblike ovisnosti prikazuju naknadno obrađeni rezultati ovisnosti promjene mehaničke deformacije (ili popustljivosti) o statičkom (i dinamičkom) naprezanju za PVC K64 koji sadržava 2 % di-izooktil-ftalata (DIOP).^{15,16} Vremenski je ovisna popustljivost, $J(t)$, dana kao:

$$J(t) = J_0 + J_e H(t) + \frac{t}{\eta_0} \quad (10)$$

gdje je η_0 nulta smična viskoznost, J_0 nulto približenje i J_e elastični član popustljivosti, te retardacijska funkcija, $H(t)$, određena retardacijskim spektrom, $L(t^*)$. Za $s_{12} < s_c$, gdje je s_c kritično naprezanje ispod kojega se ne opaža deformacija, svi su parametri neovisni o s_{12} . Kritično se naprezanje opaža kao maksimalna vrijednost naprezanja, ispod kojega se opaža područje Hookeova ponašanja, pri kojemu je omjer „naprezanje/deformacija“ stalan. Vrlo slične krivulje ovisnosti popustljivosti J opažene su i za ovisnosti kompleksne viskoznosti o frekvenciji za kruti PVC pri različitim temperaturama.^{17,18} Komplicirani se oblik ovisnosti popustljivosti o naprezanju može opisati kao kombinacija nekoliko procesa.^{19,20,21} Pri malim je deformacijama proces karakteriziran elastičnim udjelom deformacije i time povećanjem molekularne gibljivosti, dok pri većim deformacijama dolazi do porasta plastične deformacije i mehaničkog ostakljivanja. Budući da je relaksacijsko vrijeme obrnuto proporcionalno mehaničkom naprezanju, frekvencija relaksacijskog vremena u maksimumu dielektričnoga gubitka proporcionalna je naprezanju.

TABLICA 3 - Parametri ovisnosti dielektričnoga gubitka, ϵ'' , o pritiskom naprezanju za mješavine PVC K68: omjer maksimalnoga dielektričnoga gubitka i pritiskog naprezanja, $[\epsilon''/p]_{\max}$, i faktor razmjernosti pritiskog naprezanja, a (usp. jednadžbu 11)

TABLE 3 - Terms that describe dependence of dielectric loss, ϵ'' , on compressive stress for PVC K68 mixtures: ratio of maximal dielectric loss and compressive stress $[\epsilon''/p]_{\max}$, and proportionality factor of compressive stress, a (see equation 11)

Sadržaj omekšavala DOP / Contents of DOP plasticizer, phr	Omjer maksimalnoga dielektričnoga gubitka i pritiskog naprezanja / Ratio of maximal dielectric loss and compressive stress, $[\epsilon''/p]_{\max} \cdot 10^7$	Faktor razmjernosti pritiskog naprezanja / Proportionality factor of compressive stress, $a \cdot 10^3$
35	8,42	4,79
50	3,02	3,43
65	3,07	3,44

Ovisnost dielektričnoga gubitka, ϵ'' , o mehaničkom naprezanju dana je kao:

$$\frac{\epsilon''}{p} = \text{const} \cdot \langle \mu^2 \rangle / T^2 \cdot \frac{\omega^* \omega_m^2}{(\omega^2 + \omega_m^2)} = 2 \left[\frac{\epsilon''}{p} \right]_{\max} \cdot \frac{\omega \cdot (a \cdot p)}{\omega^2 + (a \cdot p)^2} \quad (11)$$

Pri porastu sadržaja DOP-a dolazi do pada osjetljivosti ϵ'' na porast pritiskog naprezanja (tablica 3). Relaksacijsko je vrijeme obrnuto proporcionalno naprezanju pa se zbog toga mijenja i permitivnost, ϵ' , (pri stalnoj frekvenciji) s porastom mehaničkog naprezanja. Pri malom naprezanju opaža se pad ϵ' , no s porastom naprezanja dolazi do

porasta ϵ' . Pri porastu sadržaja DOP-a dolazi do blagog pada osjetljivosti relaksacijskog vremena o naprezanju. Pri geliranju i taljenju²² opaža se čestična struktura PVC-a te bubrenje čestica i postupno nestajanje čestičnih granica/površina. Dakle, opažene se promjene dielektrične permitivnosti i mehaničke popustljivosti pri pritiskom naprezanju PVC mješavina u temperaturnom području ispod i iznad staklišta mogu pripisati promjenama u čestičnoj strukturi.

Zaključak / Conclusion

Omekšavalo DOP znatno utječe na sva svojstva PVC mješavina. PVC mješavine karakterizirane su znatnom ionskom provodnošću, do koje dolazi zbog inherentnih onečišćenja u PVC sustavu. Pritisno naprezanje znatno utječe na dielektričnu permitivnost mijenjajući toplinsko područje i razine vrijednosti permitivnosti. Pri malim je deformacijama utjecaj pritiskog naprezanja karakteriziran elastičnim udjelom deformacije, i time povećanjem molekularne gibljivosti, dok pri većim deformacijama dolazi do porasta plastične deformacije i mehaničkog ostakljivanja.

LITERATURA / REFERENCES

- Roland, C. M., Hensel-Bielowka, S., Paluch, M., Casalini, R.: *Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure*, Rep. Prog. Phys., 68(2005), 1405-1478.
- Casalini, R., Capaccioli, S., Presto, S., Lucchesi, M., Rolla, P. A., Corezzi, S., Paluch, M.: *Influence of temperature and pressure on the dynamics of glass formers explored by dielectric spectroscopy*, IEEE Trans. Dielect. El. Ins., 8(2001)3, 395-400.
- Floudas, G., Reisinger, T.: *Pressure dependence of the local and global dynamics of polyisoprene*, J. Chem. Phys., 111(1999)11, 5201-5204.
- Pechhold, W.: *Polymers under pressure*, NATO ASI Series, Series B: Physics 286 (Front. High-Pressure Res.), 1991, 1-15.
- Heinrich, W., Stoll, B.: *Dielectric investigation of the glass relaxation in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl chloride) under high hydrostatic pressure*, Coll. Polym. Sci., 263(1985)11, 873-878.
- Jelčić, Ž., Brajković, N.: *Dielektrična spektroskopija i toplinski potaknuta depolarizacija omekšanog poli(vinil klorida)*, Polimeri, 13(1992), 183-189.
- Petrosyan, V. P., Matevosyan, N. E., Morozov, V. F., Haroutiunian, S. G.: *Hydrostatic pressure influence on static dielectric permeability of polymers*, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 36(1998)14, 2665-2669.
- Ai, B., The Giam, H., Lacoste, R.: *Determination of the activation volume of polymers at a very high pressure*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, 16(1977), 159-171.
- Jelčić, Ž., Suzuoki, Y., Brittain, J. O., Carr, S. H.: *High pressure effect on electrical conductivity and TSDC of an epoxy resin*, in preparation
- Naoki, M., Motomura, M., Nose, T., Hata, T.: *Pressure dependence of dielectric properties of chlorinated polyethylene vulcanizate. I. α Relaxation and shift factors*, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 13(1975)9, 1737-1746.
- Naoki, M., Nose, T.: *Pressure dependence of dielectric properties of chlorinated polyethylene vulcanizate. II. Free volume and configurational entropy theories*, J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 13(1975)9, 1747-1759.
- Schwartz, G. A., Colmenero, J., Alegria, A.: *Pressure-Temperature Dependence of Polymer Segmental Dynamics. Comparison between the Adam-Gibbs Approach and Density Scalings*, Macromolecules, 39(2006)11, 3931-3938.
- Hellwege, K. H., Hennig, J., Knappe, W.: *The anisotropy of the thermal expansion and thermal conductivity in amorphous high polymers that are stretched along one axis*, Kolloid-Zeitschrift, 188(1963), 121-127.
- Hellwege, K., Knappe, W., Lehmann, P.: *The isothermal compressibility of some amorphous and partly crystalline high polymers from 20 to 250°C and at pressures up to 2000 kg./sq. cm.*, Kolloid-Zeitschrift, 183(1962)2, 110-120.
- Natov, M., Vassileva, St., Trifonov, P.: *Investigation of PVC life at sinusoidal loading*, J. Appl. Polym. Sci., 34(1987)2, 785-792.
- Natov, M., Vassileva, St., Evtimova, S.: *Investigation on the long-term behavior of polyethylene and poly(vinyl chloride) under static load*, J. Appl. Polym. Sci., 35(1988)5, 1161-1167.
- Utracki, L. A.: *Rheology of PVC; Part IV: Particulate flow*, J. Vinyl Technol., 7(1985), 150-153.
- Utracki, L. A.: *Rheology and processing of multiphase systems in Current Topics in Polymer Science*, Vol. 2, eds. Ottenbrite, R. M., Utracki, L. A., Inoue, S., Hanser, Munich, 1987, 8-60.
- www.personal.psu.edu/rxy8/Ceip99.pdf
- www.personal.psu.edu/rxy8/ACS97.pdf
- www.personal.psu.edu/rxy8/MPCPaper99.pdf
- Mac Knight, W. J., Karasz, F. E., Fried, J. R.: *Solid state transition behavior of blends*, Polymer Blends, Vol. 1, eds. Paul, D., Newman, S., Academic, New York, 1978., 185-242.

DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Želimir Jelčić
PLIVA Hrvatska Ltd., TAPI, TAPI R&D
Prilaz baruna Filipovića 29
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
E-pošta / E-mail: zelimir.jelcic@pliva.hr